УДК 556.06:551.482.212

МЕТОД ОЦЕНКИ ДОПУСТИМЫХ АНТРОПОГЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

О.Г. Савичев

Томский политехнический университет
E-mail: OSavichev@mail.ru

Предложены новые способы расчета фоновых концентраций веществ в поверхностных водах и нормативов их предельно допустимых сбросов в реки, озера, водохранилища и болота со сточными водами. Создана математическая модель фонового химического состава поверхностных вод. Разработана методика нормирования сбросов сточных вод в водные объекты.

Введение

В соответствии с Водным кодексом Российской Федерации, целями государственного управления водными ресурсами являются: 1) обеспечение прав граждан на чистую воду и благоприятную водную среду; 2) поддержание оптимальных условий водопользования; 3) сохранение качества природных вод в состоянии, отвечающем санитарным и экологическим требованиям; 4) защита водных объектов от загрязнения, засорения и истощения; 5) предотвращение или ликвидация вредного воздействия вод; 6) сохранение биологического разнообразия водных экосистем. Основным способом, обеспечивающим достижение указанных выше целей, является нормирование допустимых воздействий хозяйственной деятельности на поверхностные водные объекты. Практическая реализация этого способа возможна лишь на основе разработки нормативов предельно допустимых сбросов (ПДС) загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты, призванных смягчить последствия одного из видов водопользования – отведения сточных вод (водоотведения).

Согласно [1], «нормативы ПДС устанавливаются для каждого выпуска сточных вод проектируемых (реконструируемых) и действующих предприятий-водопользователей, исходя из условий недопустимости превышения предельно допустимых концентраций вредных веществ (ПДК) в контрольном створе или на участке водного объекта с учетом его целевого использования, а при превышении ПДК в контрольном створе – исходя из условия сохранения (не ухудшения) состава и свойств воды в водных объектах, сформировавшихся под влиянием природных факторов. При этом учитываются ассимилирующая способность водного объекта и оптимальное распределение массы сбрасываемых веществ между водопользователями, сбрасывающими сточные воды». В соответствии с тем же документом, величина ПДС отдельного выпуска сточных вод есть произведение их расхода $q_{ст}$ на допустимую концентрацию загрязняющего вещества $C_{ДК}$ (ПДС=$q_{ст}C_{ДК}$). Обычно предполагается, что величина $q_{ст}$ задана оптимально, исходя из действующих нормативов водоотведения. Поэтому основной задачей определения нормативов ПДС является объективная оценка допустимой концентрации веществ в сточных водах. Однако существующие способы расчета $C_{ДК}$ не безупречны как с теоретической, так и с практической точек зрения, что определяет актуальность их дальнейшего совершенствования с учетом опыта нормирования антропогенных воздействий на территории Российской Федерации в течение последних двух десятилетий.

Существующие способы расчета ПДС

Используемые в настоящее время способы расчета нормативов ПДС базируются на упрощении системы дифференциальных уравнений Навье-Стокса, неразрывности потока жидкости, тепло- и массопереноса в водной среде и донных отложениях, причем уравнение массопереноса записывается отдельно для растворенной, взвешенной и коллоидной форм миграции элементов [2]. Получить решение указанной системы уравнений – задача исключительно сложная, в связи с чем в ряде случаев рассматриваются система уравнений Сен-Венана, одномерные уравнения диффузии вещества в водном потоке и донных отложениях. Но использование и этой модели сопряжено с многочисленными затруднениями, включая недостаточное количество необходимой исходной информации [3]. Поэтому с целью получения приемлемых для практического использования расчетных зависимостей обычно рассматривается уравнение материального баланса, преобразуемое к виду:

$$C_p = \frac{C_ф Q_ф \gamma + C_{ст} q_{ст}}{Q_ф \gamma + q_{ст}}, \quad (1)$$

где γ – коэффициент смешения поверхностных и сточных вод; $C_ф$ и $Q_ф$ – концентрация вещества в воде и расход воды в водном объекте до поступления сточных вод с расходом $q_{ст}$ и содержанием вещества $C_{ст}$; C_p – результирующая концентрация вещества в водном объекте в контрольном створе, удаленном от выпуска стоков не далее, чем на 500 м [4, 5].

Полагая, что деструкция вещества в водном потоке описывается линейным дифференциальным уравнением первого порядка, производится совмещение решения этого уравнения и уравнения (1), результатом чего является выражение (2):

$$C_p = \frac{C_ф Q_ф \gamma + C_{ст} q_{ст}}{Q_ф \gamma + q_{ст}} \exp(-kt), \quad (2)$$

где t – координата времени; k – удельная скорость изменения концентрации вещества (для так называемых консервативных веществ обычно принимается k=0). Ур. (2) после замены $C_р$=ПДК и $n=(Q_ф\gamma+q_{ст})/q_{ст}$ нетрудно преобразовать к более привычной форме (3), используемой для расчета допустимых концентраций вещества в сточных водах $C_{ДК}$:

$$C_{ДК}=n(\text{ПДК}\exp(kt)-C_ф)+C_ф. \quad (3)$$

Параметр n – кратность разбавления – в ур. (3) может быть получен методом Фролова-Родзиллера или по выражению:

$$n=\frac{C_{ст}-C_ф}{C_{макс}-C_ф}, \quad (4)$$

где $C_{макс}$ – максимальная концентрация вещества в контрольном створе, определяемая по методу А.В. Караушева [4] или иным способом решения уравнения диффузии в водном объекте. Описанная выше модель, на первый взгляд, отличается простотой и характеризует основные процессы антропогенной трансформации химического состава поверхностных вод за счет их смешения со стоками и деструкции загрязняющего вещества. Однако эти положения не совсем верны из-за целого ряда причин. Перечислим лишь некоторые из них. *Во-первых*, простота модели исчезает при попытке учесть с помощью многочисленных коэффициентов разнообразные природно-техногенные условия, наблюдаемые на реальных водных объектах. *Во-вторых*, изменение концентраций веществ далеко не всегда может быть описано указанным выше способом. *В-третьих*, в настоящее время отсутствует теоретическое обоснование способа расчета параметра $C_ф$ в ур. (3), имеющего смысл фоновой концентрации.

Согласно [1], фоновой называется концентрация, «рассчитываемая применительно к данному источнику примесей в фоновом створе водного объекта при расчетных гидрологических условиях, учитывающая влияние всех источников примесей за исключением данного источника». На практике за фоновую концентрацию вещества $C_ф$ принимается статистически обоснованная верхняя доверительная граница среднего арифметического содержания этого вещества, рассчитанная с доверительной вероятностью 95 % по результатам гидрохимических наблюдений в створе, расположенном выше по течению от выпуска сточных вод. Если между расходом воды и концентрацией рассматриваемого вещества существует статистически значимая связь, то расчет проводится по формуле (5), а если нет – то по формуле (6):

$$C_ф=C(Q_{95\%})+\frac{Z_{k,\alpha}S}{\sqrt{M}}, \quad (5)$$

$$C_ф=\overline{C}_м+\frac{Z_{k,\alpha}\sigma}{\sqrt{M}}, \quad (6)$$

где $C(Q_{95\%})$ – концентрация вещества, определенная по регрессионной зависимости при минимальном среднемесячном расходе воды в год с водным стоком обеспеченностью 95 %; $Z_{k,\alpha}$ – критическое значение коэффициента Стьюдента при уровне значимости α=5 %; M – длина ряда гидрохимических наблюдений; σ – среднее квадратическое отклонение концентрации вещества; S – средняя квадратическая погрешность расчета концентрации вещества от расхода воды по регрессионной зависимости; $\overline{C}_м$ – среднее арифметическое значение концентрации вещества в водном объекте в период года, наиболее неблагоприятный с точки зрения самоочищения [6].

Процедура вычисления фоновых концентраций, как и расчет параметра n, существенно осложняется использованием ряда поправок и допущений, в результате чего на практике их определение нередко сводится к использованию формулы (6) для зимнего периода. Но самое главное, в настоящее время нет методики определения антропогенной и природной составляющих $C_ф$, особенно для случаев, когда фоновая концентрация больше предельно допустимой. По этой причине громоздкие вычисления оказываются бесполезными, так как в нормативных документах указывается на целесообразность в подобных случаях проводить расчет нормативов ПДС на основе предельно допустимых концентраций ($C_{ДК}$=ПДК). Кроме того, следует отметить, что в настоящее время разработан и действует на всей территории РФ нормативный документ только для расчета фоновых концентраций в водотоках, методики расчета фоновых концентраций в озерах и водохранилищах отсутствуют, а расчет фоновых концентраций в болотных водах регламентирован только на территориях отдельных областей.

С учетом актуальности перечисленных вопросов, неоднократно обсуждавшихся в работах Е.В. Веницианова, А.К. Кочаряна, Д.Я. Ратковича и других авторов, на кафедре гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии (ГИГЭ) Томского политехнического университета (ТПУ), в Областном государственном унитарном предприятии «Территориальный центр Томскгеомониторинг» (ТЦ Томскгеомониторинг), Областном государственном учреждении «Облкомприрода» (г. Томск) и Томском отделе водных ресурсов Верхне-Обского бассейнового водного управления начаты исследования с целью разработки математических моделей природно-антропогенной трансформации состояния водных объектов, пригодных для решения задач расчета нормативов ПДС и оценки воздействия на окружающую среду в западно-сибирском регионе. В рамках этих исследований при непосредственном участии автора были разработаны «Временные методические указания по проведению расчетов фоновых концентраций веществ в болотных водах и предельно допустимых сбросов (ПДС) вредных веществ в болота со сточными водами», введенные в действие на территории Томской области с 23.07.2003 г. В данной работе приводятся результаты следующего этапа исследований, связанного с попыткой унификации методик расчета нормативов ПДС для всех типов поверхностных водных объектов, разработки и обоснования нового способа определения фоновых концентраций веществ в поверхностных водах.

Оценка допустимых антропогенных воздействий

Расчет допустимой концентрации вещества $C_{ДК}$ в сточных водах проводится для случая наиболее неблагоприятных гидрологических условий, когда наблюдается минимальное самоочищение поверхностных вод от загрязняющих веществ. Но при этом на практике не учитываются погрешности определения исходных параметров ур. (3) и однозначно не определены действия, когда $C_ф$ больше ПДК. Не меняя формулировок нормативных документов, выход из указанной ситуации может быть найден при использовании для определения $C_{ДК}$ традиционных критериев однородности двух выборок объемом M – в условно фоновом ($C_ф$) и нарушенном ($C_р$) состояниях. Возможность подобного подхода связана с тем, что смысл расчета нормативов ПДС как раз и состоит в нахождении такого уровня антропогенного воздействия на водный объект, при котором его состояние существенно не меняется. Иными словами, вероятность P отвергнуть нулевую гипотезу H_0 об однородности двух выборок не должна превышать принятый уровень значимости α:

$$P(\xi \in B \mid H_0) \le \alpha,$$

где ξ – статистика для проверки нулевой гипотезы; B – критическая область. Если предположить, что значения $C_ф$ и $C_р$ распределены по закону Гаусса, а дисперсии $\sigma_ф^2$ и $\sigma_р^2$ известны и равны ($\sigma^2=\sigma_ф^2=\sigma_р^2$ при постоянном водоотведении), то в качестве статистики возможно использование критерия Стьюдента Z в виде:

$$Z = \frac{|C_р - C_ф|}{\sigma\sqrt{\dfrac{2}{M}}},$$

или с учетом (1):

$$Z = \frac{|C_{ст} - C_ф|}{n\sigma\sqrt{\dfrac{2}{M}}}.$$

Тогда ограничение для величины $C_{ДК}$ при заданном критическом значении $Z_{k,\alpha}$ может быть сформулировано в виде:

$$C_{ДК} \le C_ф + nZ_{k,\alpha}\sigma\sqrt{\frac{2}{M}}. \qquad (7)$$

Таким образом, допустимая концентрация вещества в сточных водах с поправкой на кратность разбавления n не должна выходить за пределы верхней доверительной границы изменения фонового содержания в поверхностных водах. С учетом этого задача сводится к обоснованию и разработке приемлемого для практического использования способа определения величины $C_ф$.

Математическая модель фонового химического состава поверхностных вод

Рассмотрим одномерное уравнение турбулентной диффузии с функцией источника $f(C)=-kC$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) - kC, \qquad (8)$$

где x – координата пространства; v – скорость движения водных масс; D – коэффициент турбулентной диффузии. Пусть полное изменение расхода воды описывается ур. (9), а его частные изменения во времени и вдоль потока – выражениями (10, 11):

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{Q}{\tau} = \lambda Q, \qquad (9)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \lambda_1 Q, \qquad (10)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\lambda - \lambda_1}{v}Q = \frac{\lambda_2}{v}Q, \qquad (11)$$

где τ – время добегания водных масс; λ, λ_1, λ_2 – удельные скорости полного и частичного изменения расхода воды. Пусть $\lambda_2/v\approx$const. Тогда уравнение для полного дифференциала концентрации вещества можно записать в виде:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + v\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial Q}\frac{\partial Q}{\partial t} + v\frac{\partial C}{\partial Q}\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial Q}\lambda Q, \qquad (12)$$

а выражение, описывающее диффузию, – в виде выражения:

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial Q}\frac{\partial Q}{\partial x}\right)\right) \approx \approx D\left(\frac{\lambda_2}{v}\right)^2 Q\left(\frac{\partial^2 C}{\partial Q^2}Q + \frac{\partial C}{\partial Q}\right), \qquad (13)$$

С учетом (12, 13) приведем ур. (8) к виду:

$$Q^2\frac{\partial^2 C}{\partial Q^2} + Q\frac{\partial C}{\partial Q}\frac{D(\frac{\lambda_2}{v})^2 - \lambda}{D(\frac{\lambda_2}{v})^2} - \frac{kC}{D(\frac{\lambda_2}{v})^2} = 0. \qquad (14)$$

Полученное ур. (14) в зависимости от значений D, λ, λ_2/v, k имеет ряд известных решений. В частности, одно из решений при условии $k/\lambda\approx$const и $\mu\neq 0$ принимает вид:

$$C = C_1 Q^{0,5(1-\chi+\mu)} + C_2 Q^{0,5(1-\chi-\mu)}, \qquad (15)$$

где C_1 и C_2 – постоянные интегрирования;

$$\chi = \frac{D(\frac{\lambda_2}{v})^2 - \lambda}{D(\frac{\lambda_2}{v})^2}; \quad \mu = \sqrt{(1-\chi)^2 + 4\frac{k}{D(\frac{\lambda_2}{v})^2}}.$$

Используя приближение $\sqrt{a^2 + x} \approx a + \frac{x}{2a}$, аппроксимируем μ выражением (16) и перепишем (15) в виде (17):

$$\mu \approx \frac{\lambda}{D(\frac{\lambda_2}{v})^2} + \frac{2k}{\lambda}. \qquad (16)$$

$$C = C_1 Q^{\frac{\lambda}{D(\frac{\lambda_2}{v})^2} + \frac{k}{\lambda}} + C_2 Q^{-\frac{k}{\lambda}}. \qquad (17)$$

Принимая C_1=0, можно получить частное решение ур. (17) в виде:

$$C = C_0\left(\frac{Q}{Q_0}\right)^{-\frac{k}{\lambda}}, \qquad (18)$$

где C_0 и Q_0 – начальные концентрация вещества и расход воды.

Ур. (18) без специального обоснования используется в гидрохимической практике при определении фоновых концентраций веществ [6] и для других целей. На самом деле оно имеет вполне понятный физический смысл и описывает отклонение концентрации вещества от ее условно равновесного значения, соответствующего среднему геометрическому содержанию [7, 8]. Для подтверждения этого вывода рассмотрим на феноменологическом уровне систему «вода – порода», в которой протекают необратимые гидрохимические процессы. В целом, состояние этой системы неравновесно, но отдельные ее части квазиравновесны и имеют термодинамические параметры, время изменения которых больше времени релаксации в этих частях и намного меньше времени, за которое устанавливается равновесие во всей системе. В отдельной малой подсистеме протекает L химических реакций, которые можно объединить в одну суммарную реакцию, описываемую выражением:

$$\Delta G_T = RT\left(\sum_{i=1}^{L}\ln \Pi_i - \ln K_T^0\right), \qquad (19)$$

где ΔG_T и K_T^0 – общее изменение свободной энергии системы и суммарная константа равновесия при заданной температуре T; Π_i – суммарное произведение активностей компонентов, участвующих в каждой из реакций (L+1 – количество веществ, участвующих в суммарной реакции). Используя упрощенное уравнение Дебая-Хюккеля для описания связей между активностью иона a и его концентрацией C, последовательно преобразуем (19) по схеме [8]:

$$a = \eta\sqrt{I}C,$$

$$\sum_{i}^{L}\ln \Pi_i = \sum_{i}^{L} b_{xi}\ln a_x + \sum_{i}^{L}\sum_{j}^{l_j} b_{ij}\ln a_{ij},$$

$$\sum_{i}^{L}\sum_{j}^{l_j} b_{ij}\ln C_{ij} = \sum_{v}^{V} b_v \ln C_v,$$

$$b_0 = \sum_{i}^{L}\eta_x b_{xi} + \sum_{i}^{L}\sum_{j}^{l_j}\eta_{ij}b_{ij},\ b_* = \sum_{i}^{L} b_{xi},$$

$$B_0 = b_0/b_*,\ B_z = b_j/b_*,$$

$$\ln C_x = \frac{1}{b_*}\left(\frac{\Delta G_T}{RT} + \ln K_T^0\right) - B_0\sqrt{I} - \sum_{v}^{V} B_v \ln C_v,$$

$$B_* = \frac{1}{b_*}\left(\frac{\Delta G_T}{RT} + \ln K_T^0\right) - B_0\sqrt{I} \approx \text{const},$$

$$\ln C_x \approx B_* - \sum_{v}^{V} B_v \ln C_v,$$

где η – коэффициент, учитывающий заряд и эффективный диаметр иона; I – ионная сила раствора; b – стехиометрический коэффициент; B_* – константа. При условии, что вероятность величины ln C стремится к $1/M$, для математического ожидания логарифма концентрации рассматриваемого вещества E(ln C) будет справедливо:

$$E(\ln C_x) = B_* - \sum_{v}^{V} B_v E(\ln C_v). \qquad (20)$$

Таким образом, можно сделать вывод о том, что, во-первых, среднее геометрическое значение концентрации вещества соответствует условно равновесному состоянию системы «вода – порода», соответствующему минимуму свободной энергии. Отклонения от этого состояния определяются интенсивностью водообмена, регулирующей циркуляцию вещества и энергии в водном объекте в соответствии с зависимостями вида (15, 17, 18). Во-вторых, под фоновым следует понимать условно равновесное состояние водного объекта, сформировавшееся под влиянием природных и антропогенных факторов за предшествующий статистически однородный период.

Расчет нормативов ПДС

С учетом уравнений (7, 20) последовательность расчета нормативов ПДС выглядит следующим образом:

- по данным режимных гидрохимических исследований (за весь период наблюдений) определяются средние геометрические значения и средние квадратические отклонения концентраций нормируемых веществ;
- с учетом различий гидрохимического режима различных типов водных объектов выявляются географические закономерности изменения средних геометрических значений и средних квадратических отклонений концентраций веществ отдельно в водах больших, средних и малых водотоков, озер, водохранилищ, прудов, болот: для больших рек находятся зависимости изменения содержаний веществ по длине водотока; для средних рек составляются карты (схемы) их изолиний; для прочих водных объектов – карты (схемы) однородных гидрохимических районов (обоснование различий гидрохимического режима больших, средних и малых рек на примере бассейна Средней Оби приведено в [9]);
- для проектируемых объектов при отсутствии необходимых наблюдений за составом сточных и поверхностных вод кратность разбавления принимается как n=1 (величина ПДС корректируется в конце отчетного года по материалам гидрохимических наблюдений), для прочих объектов параметр n находится по формуле (4) по данным за предыдущий период действия нормативов ПДС (до 5 лет);
- для контрольных створов определяются фоновые содержания веществ и их средние квадратические отклонения: для больших рек – по зависимостям от протяженности водотока или путем интерполяции между пунктами режимных наблюдений; для средних рек – по картам (схемам) изолиний содержаний нормируемых веществ; для прочих водных объектов – по картам (схемам) однородных гидрохимических районов;
- проводится расчет $C_{ДК}$ по ур. (7), а затем – вычисление величины ПДС.

Выводы

Предложены новые способы расчета фоновых концентраций веществ в поверхностных водах и их нормативов ПДС в водные объекты со сточными водами. Преимущества данных способов по сравнению с существующими заключаются в наличии теоретического обоснования, отсутствии жесткой привязки к ПДК, простоте расчетов и наглядности представления материалов. Это позволяет более объективно определять допустимый уровень антропогенного воздействия на реки, озера и болота. Кроме того, сокращается время расчетов и уменьшается срок рассмотрения документов в государственных органах управления водными ресурсами.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 167 и гранта Минпромнауки РФ № НШ-1566.2003.05.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по разработке нормативов предельно допустимых сбросов вредных веществ в поверхностные водные объекты. – М.: МПР РФ, 1999. – 13 с.
2. Веницианов Е.В. Физико-химические процессы в поверхностных водах // Водные проблемы на рубеже веков: Сб. статей под ред. М.Г. Хубларяна. – М.: Наука, 1999. – С. 241–255.
3. Боценюк К.Л., Павелко В.Л. О перспективах развития методов математического моделирования в исследованиях гидрохимических процессов // Гидрохимические материалы. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – Т. 92. – С. 46–51.
4. Лапшев Н.Н. Расчеты выпусков сточных вод. – М.: Стройиздат, 1977. – 85 с.
5. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1977. – 204 с.
6. РД 52.24.622-2001. Методические указания. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. – 68 с.
7. Савичев О.Г. О взаимосвязи химического состава природных вод и интенсивности водообмена // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири: Труды Всерос. научн. конф. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2003. – С. 112–114.
8. Савичев О.Г. Математическая модель формирования макрокомпонентного состава речных вод в условиях их антропогенного загрязнения // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия: Материалы Междунар. научн. конф. – Томск: Изд-во НТЛ, 2000. – С. 436–440.
9. Савичев О.Г. Реки Томской области: состояние, использование и охрана. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2003. – 202 с.